



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 8 年 3 月 1 8 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 0 9 1 0 0 6 号

出 願 人

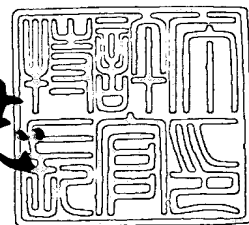
Applicant (s):

日本合成化学工業株式会社

1 9 9 9 年 3 月 2 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 1 8 4 6 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00098-024

【提出日】 平成10年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 荒 井 寿 光 殿

【国際特許分類】 H01J 9/227

【発明の名称】 蛍光体パターンの形成方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山2丁目13番1号
日本合成化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 佐藤 弘章

【特許出願人】

【識別番号】 000004101

【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

【代表者】 片 山 剛

【連絡先】 日本合成化学工業株式会社 中央研究所内
知的財産グループ
電話 0726(43)-2207

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体パターンの形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蛍光表示体用基板の隔壁（セル）内に蛍光体のパターンを形成するにあたり、該隔壁（セル）内に、ガラス転移温度（ T_g ）が 30°C 以上のアクリル系ポリマー（a）、エチレン性不飽和化合物（b）、重合禁止剤（c）及び蛍光体（d）からなる樹脂組成物（A）層及び、感光性樹脂組成物（B）層を設けた後、露光、現像、焼成を行うことを特徴とする蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 2】 ガラス転移温度（ T_g ）が 30°C 以上のアクリル系ポリマー（a）の重量平均分子量が $10000 \sim 300000$ で、かつ、酸価が $80 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 3】 エチレン性不飽和化合物（b）の 20°C での粘度が $5 \sim 15000 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 4】 樹脂組成物（A）における重合禁止剤（c）の含有量がガラス転移温度（ T_g ）が 30°C 以上のアクリル系ポリマー（a）100重量部に対して $0.1 \sim 15$ 重量部であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか記載の蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 5】 樹脂組成物（A）における蛍光体（c）の含有量がガラス転移温度（ T_g ）が 30°C 以上のアクリル系ポリマー（a）とエチレン性不飽和化合物（b）の合計量 100重量部に対して $1 \sim 1500$ 重量部であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか記載の蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 6】 感光性樹脂組成物（B）層がベースポリマー（e）、エチレン性不飽和化合物（f）、光重合開始剤（g）からなる感光性樹脂組成物層であることを特徴とする請求項 1～5 いずれか記載の蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 7】 該隔壁（セル）内に樹脂組成物（A）層を設けた後、次いで感光性樹脂組成物（B）層を設けることを特徴とする請求項 1～6 いずれか記載

の蛍光体パターンの形成方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 に記載のいずれかの方法を 3 回繰り返し、R（赤）、G（緑）、B（青）3 色の蛍光体パターンを形成することを特徴とする蛍光体パターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル（PDP）等の蛍光体表示装置の製造時における隔壁（セル）内への蛍光体パターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、各種平板ディスプレイパネルの開発が盛んに行われており、中でも PDP が注目を浴びており、ラップトップ型パソコンの表示画面から、各種電光掲示板、更には、いわゆる「壁掛けテレビ」へとその用途は拡大しつつある。

そして、この PDP の表示パネルのセル内には、表示のための蛍光体が封入（固定）されており、加電圧によりセル内の封入ガスで発生した紫外線で該蛍光体が発色するのである。

【0003】

かかる蛍光体パターンの形成方法としては、従来より各色蛍光体を分散させた液状のフォトリソが用いられているが、かかる形成方法を改善すべく、本出願人はかかる液状のフォトリソに代えて、蛍光体入りのドライフィルムレジスト（フォトリソフィルム）を提案し（特開平 6-273925 号公報）、更には蛍光体の固定効率を向上すべく、アクリル系樹脂層と蛍光体含有感光性樹脂組成物層の積層体を用いたパターン形成法（特開平 9-69339 号公報）を提案した。

【0004】

又、高精度で均一な形状の蛍光体パターンを得る目的で、蛍光体を含有する感光性樹脂組成物層の上部に感光性の熱可塑性樹脂層を加熱圧着を行い、露光、現像、焼成する方法（特開平 9-199027 号公報）や、支持体フィルム上に、

感光性の熱可塑性樹脂層を有し、その上に蛍光体を含有する感光性樹脂組成物層を有する感光性エレメント並びに、該感光性エレメントをPDP基板上に蛍光体を含有する感光性樹脂組成物層が接するように加熱圧着を行い、露光、現像、焼成を行う方法（特開平9-199030号公報）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の特開平6-273925号公報に記載のフォトレジストフィルムについては、隔壁（セル）内への蛍光体の充填性に関しては十分な検討はなされておらず、かかる点を考慮した特開平9-69339号公報開示技術についても、隔壁内への蛍光体の充填量は確保できるものの、蛍光体を含有しないアクリル系樹脂層を設けてから蛍光体含有の感光性樹脂組成物層をラミネートするため、隔壁（セル）の側壁面や底面に均一に効率よく蛍光体を固定させる（埋め込み性）という点ではまだまだ改善の余地が残るものである。

【0006】

又、特開平9-199027号公報や特開平9-199030号公報に記載の技術では、蛍光体含有層が隔壁面側に設けられているため、埋め込み性は比較的良好であるが、該蛍光体含有層には光重合性が付与されているため焼成時にパターンの欠損を生じる可能性が高いものであり、更なる改善が望まれている。

本発明ではこのような背景下において、隔壁（セル）内に充填された蛍光体を効率よく発光させるために、上記の如く隔壁（セル）の側壁面や底面に、焼成時にパターンの欠損を生じさせることなく、均一に蛍光体パターンを形成させることを目的とするものである。更にかかる蛍光体パターンの形成が実現すれば、蛍光体の使用量も削減できるという経済的な副次的効果も期待できるものである。

【0007】

【問題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、蛍光表示体用基板の隔壁（セル）内に蛍光体のパターンを形成するにあたり、該隔壁（セル）内に、ガラス転移温度（ T_g ）が30℃以上のアクリル系ポリマー（a）、エチレン性不飽和化合物（b）、重合禁止剤（c）及び蛍光体（d）からなる樹脂

組成物 (A) 層及び、感光性樹脂組成物 (B) 層を設けた後、露光、現像、焼成を行う蛍光体パターンの形成方法が、隔壁 (セル) 側壁面及び底面に十分に追従して (埋め込み性に優れ)、効率よく蛍光体パターンの形成が行えることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明では、該隔壁 (セル) 内に樹脂組成物 (A) 層を設けた後、次いで感光性樹脂組成物 (B) 層を設けることが好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に述べる。

本発明に用いる樹脂組成物 (A) 層としては、アクリル系ポリマー (a)、エチレン性不飽和化合物 (b)、重合禁止剤 (c) 及び蛍光体 (d) からなる樹脂組成物 (A) よりなる層が用いられる。

かかるアクリル系ポリマー (a) としては、ガラス転移温度 (T_g) が 30°C 以上、好ましくは $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $45\sim 175^{\circ}\text{C}$ であれば特に限定されることなく、(メタ) アクリレートを主成分とし、必要に応じてエチレン性不飽和カルボン酸や他の共重合可能なモノマーを共重合したアクリル系共重合体が用いられる。又、アセトアセチル基含有アクリル系共重合体を用いることもできる。該ガラス転移温度 (T_g) が 30°C 未満では流動性が増大し、保存安定性が低下することとなる。

【0009】

ここで (メタ) アクリレートとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート等が例示される。

【0010】

エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン

酸等のモノカルボン酸が好適に用いられ、その他、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸、あるいはそれらの無水物やハーフエステルも用いることができる。これらの中では、アクリル酸とメタクリル酸が特に好ましい。

他の共重合可能モノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル等が例示できる。

【0011】

上記アクリル系ポリマー (a) の中でも本発明では、該アクリル系ポリマー (a) の重量平均分子量が10000~300000で、かつ、酸価が80~250 mg KOH/gであることが好ましい。該アクリル系ポリマー (a) の特に好ましい重量平均分子量は30000~200000であり、特に好ましい酸価は95~220 mg KOH/gである。かかる重量平均分子量が10000未満ではフィルムの保持性が不足し、300000を越えると現像性の低下による解像力の不足となり好ましくない。又、酸価が80 mg KOH/g未満ではやはり現像性の低下による解像力不足となり、250 mg KOH/gを越えると耐現像性の低下を招くこととなり好ましくない。

【0012】

本発明で用いられるエチレン性不飽和化合物 (b) は特に制限されることなく、例えばポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ (メタ) アクリレート、グリセリントリアクリレート、プロピレンオキサイド (PO) 変性グリセリントリアクリレート等が挙げられ、特に好ましいのはポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ (メタ) アクリレート、グリセリントリアクリレート、プロピレンオキサイド (PO) 変性グリセリントリアクリレートである。

【0013】

本発明では特に、上記エチレン性不飽和化合物 (b) において、20℃での粘度が5~15000 mPa·secであることが好ましく、更には20~10000 mPa·secであることが好ましい。

かかる粘度が $5 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 未満では保存中にマイグレーションを起こして分離することがあり、 $15000 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ を越えると蛍光体の均一な混練が困難となり好ましくない。

【0014】

上記エチレン性不飽和化合物 (b) の配合量については、アクリル系ポリマー (a) 100 重量部に対して 50 ~ 300 重量部、より好ましくは 100 ~ 250 重量部であることが望まれる。

かかる配合量が 50 重量部未満では可撓性の低下を招き、300 重量部を越えるとコールドフローや蛍光体の凝集等、保存性の低下を招き好ましくない。

【0015】

又、本発明の重合禁止剤 (c) としては、特に制限されず、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、p-メトキシヒドロキノン等のキノン類、チウラムジスルフィド等が挙げられる。

該重合禁止剤 (c) の配合量は、アクリル系ポリマー (a) 100 重量部に対して 0.1 ~ 15 重量部であることが好ましく、特に 0.2 ~ 10 重量部であることが好ましい。かかる配合量が 0.1 重量部未満では感光性樹脂組成物 (B) 層からの開始剤のマイグレーションが起こった際光硬化が起こり、焼成時に良好な蛍光体パターンが得られなくなり、15 重量部を越えると可塑性の増大や着色、焼成残余の危険が生じることとなり好ましくない。

【0016】

更に本発明で用いられる蛍光体 (d) としては、特に限定されないが、希土類オキシハライド等を母体とし、この母体を付活剤で付活したものが好ましく、例えば紫外線励起型蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 、(Y, Gd) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ (以上赤色)、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ (以上緑色)、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ (以上青色) 等が挙げられ、その他の蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}$ 、 $(\text{ZnCd})\text{S}:\text{Ag}+\text{In}_2\text{O}_3$ (以上赤色)、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al, $\text{ZnS}:\text{Au}$, Cu, Al, $(\text{ZnCd})\text{S}:\text{Cu}$, Al、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$, As, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 Y_3Al

I_5O_{12} : Tb、 ZnO : Zn (以上緑色)、 ZnS : Ag + 赤色顔料、 Y_2SiO_3 : Ce (以上青色) 等を使用することもできる。

【0017】

上記蛍光体 (d) の配合量は、アクリル系ポリマー (a) とエチレン性不飽和化合物 (b) の合計量 100 重量部に対して 1 ~ 1500 重量部、より好ましくは 10 ~ 800 重量部であることが望まれる。

かかる配合量が 1 重量部未満ではパターン形成後蛍光体量の不足により輝度が不足することとなり、1500 重量部を越えると可撓性が不足することとなり好ましくない。

又、蛍光体 (d) を配合する方法としては、特に制限されず公知の方法、例えば上記のアクリル系ポリマー (a)、エチレン性不飽和化合物 (b)、重合禁止剤 (c) の混合物、あるいはアクリル系ポリマー (a)、エチレン性不飽和化合物 (b)、重合禁止剤 (c) のいずれか又は任意の 2 種に所定量の蛍光体 (d) を添加して、十分攪拌して蛍光体 (d) を均一に分散させる方法等がある。

【0018】

感光性樹脂組成物 (B) 層は、感光性を有する樹脂組成物であれば特に限定されないが、ベースポリマー (e)、エチレン性不飽和化合物 (f)、光重合開始剤 (g) からなるものであることが好ましい。

ベースポリマー (e) としては、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の他、上記のアクリル系ポリマー (a) と同様の (メタ) アクリレート成分や必要に応じてエチレン性不飽和カルボン酸や他の共重合可能なモノマーを共重合したアクリル系共重合体が適宜用いられる。尚、ベースポリマー (e) とアクリル系ポリマー (a) とは同じものであっても、異なるものであってもよい。

中でもガラス転移温度 (T_g) が 30°C 以上、より好ましくは $45 \sim 175^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量が $10000 \sim 300000$ 、好ましくは $30000 \sim 200000$ であり、又、感光性樹脂組成物 (B) は、稀アルカリ現像型とすることも好ましく、稀アルカリ現像型とするときは、エチレン性不飽和カルボン酸を 10 ~ 40 重量%程度共重合することが必要であり、酸価として $65 \sim 260 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $95 \sim 220 \text{ mg KOH/g}$ であるベースポリマーが好適

に用いられる。

【0019】

エチレン性不飽和化合物 (f) としては、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (4- (メタ) アクリロキシジエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス- (4- (メタ) アクリロキシポリエトキシフェニル) プロパン、2-ヒドロキシ-3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル (メタ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ (メタ) アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ (メタ) アクリレート等の多官能モノマーが挙げられる。

【0020】

これらの多官能モノマーとともに、単官能モノマーを適当量併用することでもでき、かかる単官能モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、フタル酸誘導体のハーフ (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

【0021】

上記エチレン性不飽和化合物 (f) の配合量は、ベースポリマー (e) 100 重量部に対して、20~100 重量部、好ましくは30~100 重量部の範囲から選ぶことが好ましい。エチレン性不飽和化合物 (f) の過少は感光性樹脂組成物 (B) とした場合の硬化不良や現像速度の遅延を招き、又、層とした場合の可撓性の低下を招くことになり、エチレン性不飽和化合物 (f) の過多はコールドフローを招き、又感光性樹脂組成物 (B) とした場合の硬化レジストの剥離速度の低下を招き好ましくない。

【0022】

光重合開始剤 (g) としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン n-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、ナフトキノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ピバロインエチルエーテル、1, 1-ジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) 4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2, 2'-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、フェニルグリオキシレート、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベンゾスパロン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、トリブロモフェニルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン等が挙げられる。

【0023】

かかる光重合開始剤 (g) の配合量は上記ベースポリマー (e) とエチレン性不飽和化合物 (f) の合計量 100 重量部に対して 0.1~20 重量部、好ましくは 0.2~10 重量部であることが望まれる。該配合量が 0.1 重量部未満で

は感度が著しく低くなり、20重量部を越えると可塑性の増大や保存安定性の低下となり好ましくない。

【0024】

更に、上記蛍光体を含有した樹脂組成物(A)及び感光性樹脂組成物(B)には、その他、染料(着色、発色)、密着性付与剤、可塑剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、溶剤、表面張力改質材、安定剤、連鎖移動剤、消泡剤、難燃剤等の添加剤も適宜添加することができる。

【0025】

又、樹脂組成物(A)層の厚み(h_a)は、蛍光体(d)の含有量やPDPの構造によっても異なり一概に言えないが、通常は隔壁側面高さ(h_0)よりも薄いことが好ましく、更にはかかる h_a (μm)と h_0 (μm)が $h_a/h_0=1/20\sim 15/20$ であることが好ましく、特に $h_a/h_0=1/20\sim 10/20$ であることが好ましく、かかる h_a/h_0 が $1/20$ 未満では焼成後の蛍光体の厚み不足となり、逆に $15/20$ を越えるとセルの放電時の空間が少なくなり好ましくない。

【0026】

感光性樹脂組成物(B)層の厚み(h_b)も、PDPの構造によっても異なり一概に言えないが、通常は上記の h_a と同様、隔壁側面高さ(h_0)よりも薄いことが好ましく、更にはかかる h_b (μm)と h_0 (μm)が $h_b/h_0=1/20\sim 15/20$ であることが好ましく、特に $h_b/h_0=1/20\sim 10/20$ であることが好ましく、かかる h_b/h_0 が $1/20$ 未満では上記の樹脂組成物(A)層を隔壁(セル)内に十分に押し込むことが困難となり、逆に $15/20$ を越えるとパターニング性が低下して好ましくない。

【0027】

又、蛍光体を含有する樹脂組成物(A)及び感光性樹脂組成物(B)を用いて層を形成するに当たっては、液状として用いることも可能であるが、添加剤の分散安定性、塗布厚の均一性、貯蔵安定性、隔壁への追従性、作業性等を考慮すれば、予めフィルム化しておくことが好ましく、具体的には、上記の樹脂組成物(A)、感光性樹脂組成物(B)をポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィル

ム、ポリスチレンフィルム等のベースフィルム面に塗工した後、その塗工面の上からポリエチレンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルム等の保護フィルムを被覆して積層体として用いることが好ましい。

次いで、蛍光体パターンの形成方法について具体的に説明する。

【0028】

(樹脂組成物(A)層の形成)

上記の蛍光体含有の樹脂組成物(A)層を中間層とした積層体のベースフィルム(ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ナイロンフィルム、セルロースフィルム等)と樹脂組成物(A)層との接着力及び保護フィルムと樹脂組成物(A)層との接着力を比較し、接着力の低い方のフィルムを剥離してから樹脂組成物(A)層の側を、隔壁(セル)が予め形成されたPDP用基板にホットラミネーター等を用いて樹脂組成物(A)層を隔壁(セル)中へ押し込むようにして、樹脂組成物(A)層を形成する。

【0029】

(感光性樹脂組成物(B)層の形成)

樹脂組成物(A)層表面に残されたフィルムを剥がし、その上から感光性樹脂組成物(B)層を中間層とした積層体を上記の(A)層と同様にホットラミネーター等を用いてセル中へ押し込むようにして、感光性樹脂組成物(B)層を形成する。

ここで、PDP用基板の隔壁(セル)内に樹脂組成物(A)層/感光性樹脂組成物(B)層の2層が積層・充填される訳であるが、このときに用いる(A)層の厚み(h_a)と(B)層の厚み(h_b)との比 h_a/h_b は、 $10/90 \sim 75/25$ にすることが好ましい。

又、上記の方法以外に、樹脂組成物(A)層及び感光性樹脂組成物(B)層を予め積層して積層体としておき、該積層体((A)層/(B)層/ベースフィルム)の(A)層側を隔壁(セル)が予め形成されたPDP用基板につけ、ホットラミネーター等を用いて、該積層体を隔壁(セル)中へ押し込むようにすることもできる。

【0030】

(露光)

感光性樹脂組成物 (B) 層の上にパターンマスクを密着させて露光する。この時必要に応じて、また、感光性樹脂組成物 (B) 層が粘着性を有しないときは、感光性樹脂組成物 (B) 層表面のフィルムを剥離してからパターンマスクを感光性樹脂組成物 (B) 層に直接接触させて露光することもできる。露光は、通常紫外線照射により行い、その際の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等が用いられる。紫外線照射後は、必要に応じ加熱を行って、硬化の完全を図ることもできる。

【0031】

(現像)

露光後は、感光性樹脂組成物 (B) 層上のフィルムを剥離除去してから現像を行う。かかる感光性樹脂組成物 (B) 層は稀アルカリ現像型の感光性樹脂組成物であるので、露光後の現像は、炭酸ソーダ、炭酸カリウム等のアルカリ 1～2 重量%程度の稀薄水溶液を用いて行う。この際有機アルカリ等の現像液を使用することも可能である。

【0032】

(焼成)

上記処理後の隔壁 (セル) 形成基板を 450～550℃で焼成を行い、隔壁 (セル) 内部に蛍光体を固定し、蛍光体パターンを形成する。

かくして本発明の方法により、隔壁 (セル) 内に、焼成時のパターン欠損を生じさせることなく、均一に蛍光体パターンを形成することができるのであるが、フルカラーの PDP を形成するために、赤色、緑色、青色のそれぞれの蛍光体を含有する樹脂組成物 (A) 層及び感光性樹脂組成物 (B) 層を用いて上記の (蛍光体含有の樹脂組成物 (A) 層の形成)～(現像)を繰り返して、上記の 3 色 (R (赤)、G (緑)、B (青)) の蛍光体をセル内に充填した後、(焼成)を行うことで作製することができるのである。

【0033】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、例中「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0034】

実施例 1

下記のアクリル系ポリマー (a) 50 部、エチレン性不飽和化合物 (b) 75 部、重合禁止剤 (c) 2 部、蛍光体 (d) (赤、緑、青を別々に使用) 65 部を用いて樹脂組成物 (A) を調整した。

[樹脂組成物 (A)]

・アクリル系ポリマー (a)

メチルメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／メタクリル酸の共重合割合が重量基準で 30／49／21 である共重合体 (ガラス転移温度 69℃、重量平均分子量 60000、酸価 137 mg KOH/g)

・エチレン性不飽和化合物 (b)

ポリエチレングリコールジアクリレート (20℃での粘度 60 mPa・sec、重量平均分子量 522)

・重合禁止剤 (c)

2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

・蛍光体 (d)

(Y, Gd, Eu) BO₃ (赤色)

(発光波長 593 nm, 610 nm, 626 nm, 粒径; 2~4 μm,

比重; 5.1)

(Zn, Mn)₂SiO₄ (緑色)

(発光波長 529 nm, 粒径; 2~6 μm, 比重; 4.2)

(Ba, Eu) MgAl₁₀O₁₇ (青色)

(発光波長 451 nm, 粒径; 2~6 μm, 比重; 3.8)

【0035】

又、下記のベースポリマー (e) 60 部、エチレン性不飽和化合物 (f) 40 部、光重合開始剤 (g) 10 部を用いて感光性樹脂組成物 (B) を調整した。

[感光性樹脂組成物 (B)]

・ ベースポリマー (e)

メチルメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸の共重合割合が重量基準で50／15／10／25である共重合体（ガラス転移温度75℃、重量平均分子量60000、酸価163mg KOH/g）

・ エチレン性不飽和化合物 (f)

テトラエチレングリコールジメタクリレート 25部

トリメチロールプロパントリアクリレート 15部

・ 光重合開始剤 (g)

ベンジルジメチルケタール

【0036】

次いで、得られた樹脂組成物（A）をギャップ10ミリのアプリケーターを用いて厚さ20 μm のポリエステルフィルム上に塗工し、室温で1分30秒放置した後、60℃、90℃、110℃のオーブンでそれぞれ3分間ずつ乾燥して、厚さ（ h_a ）50 μm の樹脂組成物（A）層を作製した。（但し保護フィルムは設けていない。）

尚、樹脂組成物（A）層においては赤色、緑色、青色の各々を1種含有したものを作製した。

又、上記感光性樹脂組成物（B）を用いて、上記と同様に厚さ（ h_b ）70 μm の感光性樹脂組成物（B）層を作製した。（但し保護フィルムは設けていない。）

得られた（A）層及び（B）層の積層体を用いて、以下の要領で蛍光体のパターン形成を行った。

【0037】

（樹脂組成物（A）層及び感光性樹脂組成物（B）層の形成）

オーブン60℃に予熱した隔壁（高さ（ h_0 ）120 μm 、幅45 μm 、スリット180 μm のストライプパターン）が形成されたPDP基板（200mm×200mm×2mm）に、上記樹脂組成物（A）層（積層フィルム）をラミネートロール温度120℃、ロール圧3kg/cm²、ラミネート速度0.5m/m

i n の条件でラミネートした後、ポリエステルフィルムを剥がし、その上に感光性樹脂組成物 (B) 層 (積層フィルム) を同様にラミネートして、樹脂組成物 (A) 層及び感光性樹脂組成物 (B) 層を形成した。

【0038】

(露光、現像)

次いで、感光性樹脂組成物 (B) 層表面のポリエステルフィルムの上に、隔壁 (セル) の内側 (隔壁上部以外) が露光されるように、全面にパターンを乗せて、オーク製作所製の露光機 HMW-532D にて 3kw 超高圧水銀灯で露光した。

尚、露光量についてはストーファー 21 段ステップタブレットを用いて、ステップ 7 を与える露光量で行った。

露光後 15 分間のホールドタイムを取った後、1% 炭酸ナトリウム水溶液、30℃ で、最小現像時間の 2 倍の時間で現像を行い、赤色のラインを形成した。更に、同様の操作を行い、緑色のライン、青色のラインを形成した。

【0039】

(焼成)

現像後に焼成炉に入れて、約 550℃ に昇温させて、樹脂組成物 (A) 層及び感光性樹脂組成物 (B) 層中の樹脂分を焼失させ、赤、緑、青の蛍光体パターンを形成させた。

【0040】

得られた蛍光体パターンが形成された隔壁基板は、焼成によるパターンの欠損もなく、又、蛍光体パターンの断面を SEM (走査型電子顕微鏡) で観察するとセルの壁面上部より底に至るまで蛍光体が効率よく、均一に形成されていた。

【0041】

実施例 2

実施例 1 において、樹脂組成物 (A) 中のアクリル系ポリマーの組成を下記の如く変更した以外は同様に行い、蛍光体パターンを形成した。

得られた蛍光体パターンが形成された隔壁基板は、実施例 1 と同様、焼成によるパターンの欠損もなく、又、セルの壁面上部より底に至るまで蛍光体が効率よ

く、均一に形成されていた。

アクリル系ポリマー (a)

メチルメタクリレート／*n*-ブチルメタクリレート／メタクリル酸の共重合割合が重量基準で 50／20／30 である共重合体（ガラス転移温度 79.6℃、重量平均分子量 120000、酸価 195.3 mg KOH/g）

【0042】

実施例 3

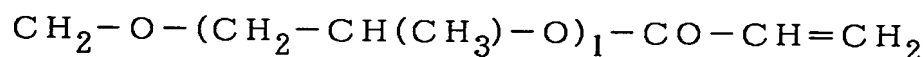
実施例 1 において、樹脂組成物 (A) 中のエチレン性不飽和化合物 (b) を下記化 1 の如き化合物に変更した以外は同様に行い、蛍光体パターンを形成した。

得られた蛍光体パターンが形成された隔壁基板は、実施例 1 と同様、焼成によるパターンの欠損もなく、又、セルの壁面上部より底に至るまで蛍光体が効率よく、均一に形成されていた。

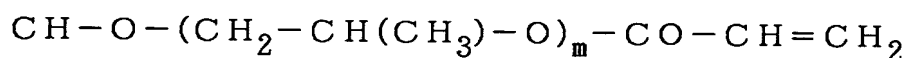
エチレン性不飽和化合物 (b)

【0043】

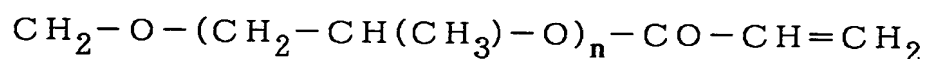
【化 1】



|



|



(ここで、1、m、n は正数で、 $1+m+n=3.9$ であり、20℃での粘度 150 mPa・sec、重量平均分子量 480 である。)

(ダイセルユーシービー (株) 製、OTA-480)

【0044】

比較例 1

実施例 1 において、樹脂組成物 (A) 中のエチレン性不飽和化合物 (b) を配合しなかった以外は同様に行い、蛍光体パターンを形成した。

得られた蛍光体パターンが形成された隔壁基板は、十分な追従性が得られず、パターンに欠陥が生じた。

【0045】

比較例 2

実施例 1 において、樹脂組成物 (A) 中の重合禁止剤 (c) を配合しなかった以外は同様に行い、蛍光体パターンを形成した。

得られた蛍光体パターンが形成された隔壁基板は、焼成後蛍光体がムラになり良好な結果が得られなかった。

【0046】

【発明の効果】

本発明の蛍光体パターンの形成方法は、蛍光体を含有する樹脂組成物 (A) 層と蛍光体を含有しない感光性樹脂組成物 (B) 層を隔壁 (セル) 内に充填されるように形成しているため、隔壁 (セル) 内への埋め込み性に優れ、又、焼成時のパターン欠損がなく、隔壁 (セル) の側壁や底部に蛍光体を効率よく、均一に形成することができ、PDP 等の蛍光体形成用途に大変有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 隔壁（セル）の側壁や底部に蛍光体を効率よく、均一に形成する方法を提供すること。

【解決手段】 蛍光表示体用基板の隔壁（セル）内に蛍光体のパターンを形成するにあたり、該隔壁（セル）内に、ガラス転移温度（ T_g ）が 30°C 以上のアクリル系ポリマー（a）、エチレン性不飽和化合物（b）、重合禁止剤（c）及び蛍光体（d）からなる樹脂組成物（A）層及び、感光性樹脂組成物（B）層を設けた後、露光、現像、焼成を行う蛍光体パターンの形成方法。

【選択図】 なし

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000004101

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田ス
カイビル タワーイースト

【氏名又は名称】

日本合成化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004101]

1. 変更年月日 1997年 4月21日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル
タワーイースト

氏 名 日本合成化学工業株式会社